



TITLE:

ハロゲン架橋白金錯体のソリトン  
(圧力効果)(物性研短期研究会報告  
「一次相転移に伴うメゾスコピッ  
ク構造の形成とそのダイナミッ  
クス」,研究会報告)

AUTHOR(S):

酒井, 政道; 黒田, 規敬

---

CITATION:

酒井, 政道 ...[et al]. ハロゲン架橋白金錯体のソリトン(圧力効果)(物性研短期研究会報告「一次相転移に伴うメゾスコピック構造の形成とそのダイナミックス」,研究会報告). 物性研究 1991, 55(5): 539-540

ISSUE DATE:

1991-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94427>

RIGHT:

錯体に関する実験結果は、この考えで理解することができる。

### ハロゲン架橋白金錯体のソリトン（光誘起効果）

横浜国大・工 栗 田 進

ハロゲン架橋混合原子価白金錯体の基本構造は直線上に2価と4価の白金がハロゲンをはさんで交互に並んだ一次元鎖からできている。この物質の特徴は構造、電子状態（価電子帯、伝導帯）、緩和に関与する格子振動がすべて一次元的であることで、このことから一次元系における物性研究の対象として注目を集めている。

我々は光励起によって、いわゆる  $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$  の逆電荷移動を行うことにより鎖上に欠陥を作ること成功した。この欠陥によっておこる2つの吸収帯はポーラロンモデルによって解釈できることを示した。この光誘起吸収及び光誘起ESRはハロゲン・ドーブによって誘起される吸収、ESRと全く同じ振る舞いをすることは注目すべきである。この光誘起欠陥は低温(77 K)では安定で、243Kに4時間放置しても吸収強度は半分程度にしか下がらない（強度の温度変化から障壁は約70mVと見積もられる）。さらにハロゲンをドーブするとESR、吸収強度は減少し始め、あらたにgapの中央に吸収帯が現れる。しかし、電気伝導は依然として増え続ける。これらの事実から高濃度ポーラロン域では、

$\text{P}^+ + \text{P}^+ \rightarrow \text{S}^+ + \text{S}^+$  の反応がおこっていることを示唆している。

### ハロゲン架橋白金錯体のソリトン（圧力効果）

東北大・金研 酒 井 政 道

黒 田 規 敬

塩素架橋の白金錯体  $[\text{Pt}(\text{en})_2]$   $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$   $(\text{ClO}_4)_4$  では電荷密度波の2重縮退性に起因したソリトンを、光吸収とESRによって検出できる。ESRで観測される中性（スピン）ソリトンは白金の二量体で形成されており、一次元鎖上をホッピング運動している。これらのソリトンは、不純物ドーブや光照射をしない結晶でも、熱的に生成される数より数桁も大きい密度（ $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）で存在する。しかしながら、このように多数のソリトンがどのようにして生成されるかについては、まだ明らかでない。我々はこの問題に取り組んでおり、今回の研究会では、ソリトンに対する静水圧効果について、構造相転移との関連性を踏まえて報告した。即ち、(1)、この物質は、大気圧から6 GPaまでの圧力範囲で、 $\text{CDW I} \rightarrow \text{CDW II} \rightarrow \text{CDW III}$ の逐次構造相転移を示し、CDW相を基底状態としてもつ3種類の相が存在することが、光吸収とラマン散乱によって見出された。(2)、特に3 GPaでCDW II相からCDW III相への転移が発生するが、II相は6 GPa以上の圧力まで共存し

ている。(3), 3つのCDW相いずれにもソリトンが存在するが, その数は圧力と共に連続的に増加し, 相転移時には不連続的に増減する, 等のことがわかった。これらの結果は, 擬一次元白金錯体におけるソリトンの生成機構を理解するうえで重要な知見と考えられる。

## メゾスコピック構造と非線形光学特性

石巻専修大・理工 相馬 弘 年

小 林 浩 一

物質中に種々のメゾスコピックな形態で存在し, その光学的応答が不均一拡散を持つものとして観測される場合, それを個々に分離して工学的に観測し, メゾスコピックな構造を研究する可能性を述べる。具体的なメゾスコピック構造をもつ対象の一つは, アマルガメートした混晶で, これまでは仮想結晶の立場からその電子状態が考えられてきたが, 実際には励起エネルギーの僅かに異なる種々の大きさの少数原子のクラスターが混晶中に存在し, これが原因の不均一拡散を示すスペクトルが観測される。又他は擬一次元錯に作られるソリトンキンクで限られるドメインの大きさの不均一による不均一拡散をもつスペクトルで, これも又, よい対象と考えられる。これらメゾスコピック構造に於ける電子状態と振動状態から成る三準位系を考え, 共鳴三次非線形光学応答を調べる。ここでは  $x^{(3)}(w_2; \pm w_1, \mp w_1, w_2)$  成分をとり上げ, 密度行列に対する運動方程式の摂動解にもとづいて求められる  $x^{(3)}$  に不均一拡散のひとつのモデルを適用する。その結果, 不均一拡散を有する三準位系に共鳴する場合のトータルの  $x^{(3)}$  を求めることが出来る。 $x^{(3)}$  は多数の項より成るが, 以下に示す項が, 種々のメゾスコピック構造に対応する分離された均一スペクトルを与える。

$$\left| \chi_{\text{total}}^{(3) w_2} \right| \propto \sum_j \frac{\left\{ \delta_j^2 + (\Delta_j)^2 \right\}^{-1}}{\left\{ w_{ba}^{j,0} - (w_1 - w_2) \right\}^2 + \left( \Gamma_{bc}^j + \Gamma_{ca}^j \right)^2 \right\}^{1/2}}$$

ここで  $j$  は物質中に存在する種々のメゾスコピック構造を表し,  $w_{ba}^{j,0}$  はそれらの振動モードの平均エネルギーである。 $w_1$  は電子状態の励起エネルギーに共鳴するように固定し,  $w_2$  により周波数を掃引する。 $\delta_j = w_1 - w_{ca}^{j,0}$  であり,  $w_{ca}^{j,0}$  は電子状態の平均遷移エネルギーを示す。又  $\Delta_j$  は不均一拡散に対応する量であり,  $\Gamma_{bc}^j$  及び  $\Gamma_{ca}^j$  は各々振動順位及び電子順位に付随する位相緩和時間を表す。したがって, 通常の一光子吸収分光はラマン分光によっては取り除くことの出来ないスペクトルの不均一拡散が取り除かれることから, 僅かなエネルギー差を有するメゾスコピック構造に対する有力な研究手段となるものと期待される。